

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
B01D 69/04

(11) 공개번호 특2001 - 0061733
(43) 공개일자 2001년07월07일

(21) 출원번호 10 - 1999 - 0064267
(22) 출원일자 1999년12월29일

(71) 출원인 주식회사 코오롱
구광시
경기 과천시 별양동 1 - 23

(72) 발명자 김현진
경기도 수원시 팔달구 영통동 1052 - 2 황골쌍용아파트 246 - 1201
신용철
서울특별시 강남구 수서동 746번지까지 마을아파트 1006 - 1106

(74) 대리인 조활래

심사청구 : 없음

(54) 폴리설플론계 중공사막 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 스폰지 구조의 활성층인 내부표면층(D), 지상(Finger-like) 구조의 기공층인 외부표면층(A) 및 상기 내부 표면층과 외부표면층 사이에 위치하며 내부표면층보다 기공이 큰 중간층(C)으로 구성되어 복합구조를 갖는 내부여파 방식의 폴리설플론계 중공사막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 투수성 및 선택성이 우수함과 동시에 내압성도 우수하여 산업용 분리막 등에 유용하다.

대표도
도 1

색인어
복합구조, 중공사막, 폴리설플론, 스폰지 구조, 내부표면층, 지상구조, 외부표면층, 중간층, 내압성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명 중공사막의 단면 확대도이다.

※ 도면증 주요부분에 대한 부호설명

A : 외부표면층 B : 경계층

C : 중간층 D : 내부표면층

F : 지상구조(Finger - Like Structure)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내부여과 방식의 폴리설플계 중공사막 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 일반적으로 중공사막은 동일한 부피의 다른 막에 비해 막 표면적이 크고, 모듈화하기 쉬운 장점 때문에 최근 한외여과막을 중심으로 그 응용이 활발히 진행되고 있으며, 특히 고도의 수처리를 요하는 의료, 식품, 산업용 및 정수용 등으로 많은 부분에서 실용화되고 있다.

막을 구성하는 재질로는 셀룰로오스계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리비닐계 수지, 폴리아크릴계 수지 및 폴리올레핀계 수지 등이 널리 사용되고 있으나, 이러한 재질로 제조된 중공사의 경우 내열성, 내약품성 및 내생물분해성 등에 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 내열성 및 내약품성이 우수한 폴리설플계 수지가 중공사막의 재질로 많이 사용되고 있다.

또한 중공사막은 단면구조에 따라 스폰지 구조(Sponge structure), 지상구조(Finger - like structure) 및 복합구조로 나눌 수 있다.

지상구조를 가지는 폴리설플계 중공사막은 일본특개소 49 - 23183호와 같이 방사시 내부용고액으로 물을 사용하는 방법(미국 아미콘사 방법) 등으로 제조된다. 상기 중공사막은 내부면에 치밀한 활성층이 형성되어 있고, 외표면에는 중합체가 결핍되어 적경 $10\mu\text{m}$ 이상의 공동이 개구되어 있는 지상구조가 형성되어 있다.

이와 같이 상기 중공사막의 외표면층에는 중합체 결핍으로 치밀한 활성층 대신 공동이 형성되어 투수성 및 분획에 대한 선택성은 우수하지만, 고압 및 장기운전을 필요로 하는 산업용 분야에서는 내압성이 약하여 활성층이 파기되기 쉬운 단점이 있다. 또한 상기 단일 지상구조의 중공사막은 제조시 응고력이 강한 물을 내부용고액으로 사용하기 때문에 중공사 내부표면이 손상되거나 방사층 중공사가 절단되기 쉽다.

이러한 문제를 해결하기 위해 스폰지 구조의 중공사막이 개발되었으나, 스폰지 구조의 중공사는 내압성은 우수하지만 투과에 대한 저항이 크고, 투과성능을 확보하기 위해 기공을 증가시킬 경우 분획성이 떨어지는 단점이 있다.

한편 일본특개소 54 - 145379호에서는 방사용액에 전해질 수용액을 첨가하므로서 분리막의 내, 외표면에 치밀한 스키 충을 갖고 이 치밀충 양표면 사이에 지상구조를 갖는 복합구조의 중공사막 제조방법을 제안하고 있다.

상기 구조의 중공사막은 기계적 강도가 크다는 장점은 있으나 투수성의 막 두께 의존성이 커서 막 두께가 $200\mu\text{m}$ 를 넘으면 투수성이 급격히 저하되며, 또한 내부에 치밀성을 갖게하기 위하여 응고력이 강한 내부용고체를 사용하므로서 방사속도가 느려 생산성이 떨어지는 문제점이 있다.

본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점들을 해결하므로서 투과성 및 분획선택성이 우수함과 동시에 내압성도 우수한 폴리설플계 중공사막을 제공하기 위한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 투파성 및 분획선택성이 우수함과 동시에 내압성이 우수한 복합구조의 폴리설휘계 중공사막 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 복합구조를 갖는 폴리설휘계 중공사막 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 스폰지 구조의 활성층인 내부표면층(D), 지상(Finger-like) 구조의 기공층인 외부표면층(A) 및 상기 내부표면층과 외부표면층 사이에 위치하며 내부표면층보다 기공이 큰 중간층(C)으로 구성되어 복합구조를 갖는 내부여과 방식의 폴리설휘계 중공사막에 관한 것이다.

또한 본 발명은 폴리설휘계 수지, 유기용매 및 첨가제로 구성된 방사도프와 내부옹고제를 2중 관형노즐로 공기중으로 방사한 후 외부옹고액으로 용고시켜 폴리설휘계 중공사막을 제조함에 있어서, 폴리설휘계 수지 10~25중량%, 첨가제인 비닐피롤리돈계 폴리머 1~8중량% 및 글리콜류화합물 5~15중량%가 함유된 방사도프를 사용하고, 폴리설휘계 수지를 용해시킬 수는 없으나 유기용매와 혼합되기 쉬운 용액을 내부옹고액으로 사용함을 특징으로 하는 폴리설휘계 중공사막의 제조방법에 관한 것이다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명의 중공사막은 단면구조상 내부표면층(D), 중간층(C), 외부표면층(A)으로 구성된다. 또한 본 발명의 중공사막은 내부표면층(D), 중간층(C), 외부표면층(A) 및 중간층과 외부표면층 사이에 존재하는 경계층(B)으로 구성될 수도 있다.

상기 내부표면층(D)은 스폰지 구조의 활성층으로서 두께는 50~200 μm 인 것이 바람직 하다. 내부표면층(D)은 중공사막에 분획에 대한 선택성과 내압성을 부여하는 역할을 한다. 내부표면층의 두께(D)가 상기 범위를 벗어날 경우에는 투파성, 분획선택성 또는 내압성이 저하될 수 있다. 상기 외부표면층(A)은 지상구조(Finger-like Structure)의 기공층으로서 두께가 50~150 μm 인 것이 바람직 하다.

외부표면층은 지상구조를 갖기 때문에 투파된 용매의 투수성능을 향상시키는 역할을 한다. 외부표면층이 너무 두꺼울 경우에는 투수성은 향상되나 내압성 및 분획선택성이 저하되고, 너무 얇은 경우에는 투수성이 저하된다.

상기 중간층(C)은 내부표면층과 외부표면층 사이에, 더욱 구체적으로는 내부표면층에 인접하여 위치하며, 내부표면층보다 직경이 큰 기공이 형성되어 있다. 중간층의 두께는 10~70 μm 인 것이 바람직 하다.

본 발명의 중공사막은 내부에서 외부로 투파하는 내부여과방식으로 물질을 분리한다. 본 발명의 중공사막에는 적정 두께를 갖는 스폰지 구조(내부표면층)와 지상구조(외부표면층)이 복합된 구조를 갖고 있어서, 우수한 투수성과 동시에 우수한 내압성 및 분획선택성을 발현 할 수 있다.

본 발명의 중공사막을 제조하는 방법은 아래와 같다.

먼저, 폴리설휘계 폴리머를 유기용매에 용해시킨 다음, 여기에 첨가제로서 비닐피롤리돈계 폴리머와 글리콜류화합물을 첨가하여 방사도프를 제조한다. 이때 방사도프내 폴리설휘계 폴리머 함량은 10~15중량%, 비닐피롤리돈계 폴리머 함량은 1~8중량%, 글리콜류화합물의 함량은 5~15중량%가 되도록 조절한다. 방사도프가 상기 조건들을 벗어나게 조성되는 경우에는 중공사막 제조공정성이 나빠지며 본 발명에서 희망하는 막의 구조를 얻을 수 없게 된다.

방사도프 제조시 용매로는 m-크레졸, 클로로벤젠, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폐사이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드 및/또는 이들의 혼합물을 등을 사용하며, 비닐피롤리돈계 폴리머로는 폴리비닐피롤리돈 등을 사용한다. 또한 글리콜류화합물로서는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

다음으로는 통상의 2중 관형노즐을 사용하여 상기 방사도프와 내부용고액을 공기중으로 방사하고, 외부용고액에서 응고되어 막 구조가 형성되고 수세 및 권취하여 폴리설휠 중공사막을 제조한다. 이때 2중 관형노즐로는 외경 1.0~1.4mm, 내경 0.3~0.7mm, 내부지름이 0.2~0.5mm 수준의 환상 슬릿 구금 등을 사용할 수 있다.

상기 내부용고액으로는 폴리설휠계 수지를 용해시킬 수는 없으나 유기용매와 혼합되기 쉬운 글리콜류 화합물 또는 글리콜류 화합물이 함유된 수용액을 사용한다. 내부용고액 조성시 사용하는 글리콜류 화합물로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물 등을 사용 할 수 있으나 더욱 바람직 하기로는 디에틸렌글리콜을 사용하는 것이 좋다. 필요에 따라서는 내부용고액에 알카리 토금속을 첨가할 수도 있으며 그 함량은 5~40중량%가 되도록 한다.

외부용고액으로는 유기용매와 비용매의 혼합액으로서 유기용매가 10중량% 이하인 용액을 사용한다. 비용매로는 물, 글리콜류화합물 등을 사용한다.

이렇게 제조된 중공사막은 외부의 강한 응고액에 의해 외표면에는 조밀한 지상구조를 나타내게 되고, 내부용고액의 글리콜류화합물의 영향에 의해 내표면에는 치밀한 스폰지 구조의 활성층이 형성되며, 중간층에는 비교적 큰 크기의 기공이 형성된다.

이렇게 제조된 중공사막을 5~50%의 글리세린 수용액으로 24시간 처리한 후 아래와 같은 방법으로 수투과도, 압밀화 지수 및 분획성능을 측정하였다.

· 수투과도 및 압밀화 지수

중공사막의 유효길이를 15~25cm 가지는 모듈(module)을 25℃에서 내압방식 (Inside pressurizing type)으로 1.0 kg/cm² 압력의 초순수를 흘려 일정시간에 중공사막을 투과한 양을 측정하여 아래식과 같이 수투과도 및 압밀화 지수를 계산한다.

$$\text{수투과도} = \frac{\text{흐름을 투과한 양(m)}}{[\text{막 면적(cm}^2\text{)} \times \text{압력(kg/cm}^2\text{)} \times \text{시간(분)}]}$$

$$\text{압밀화 지수} = "1" - \frac{4.0\text{kg/cm}^2\text{에서의 수투과도}}{1.0\text{kg/cm}^2\text{에서의 수투과도}}$$

· 분획성능(분획 선택성)

분자량 45,000의 오발부민(Ovalbumin)을 일정량 초순수에 녹인 후 이 조제수를 중공사막의 유효길이를 15~25cm 가지는 모듈(Module)을 25℃에서 내압방식 (Inside pressurizing type)으로 1.0kg/cm² 압력으로 일정시간 투과시킨 후 투과액의 단백질 농도를 측정하여 아래식에 의해 분획성능을 계산한다.

$$\text{분획성능(%)} = "(1" - \frac{\text{투과액의 단백질 농도}}{\text{원액의 단백질 농도}}) \times 100$$

실시예 1

폴리설휠 수지(P-3500: 아모코 회사 제품) 17중량%, 폴리비닐피롤리돈 5중량% 및 폴리에틸렌글리콜 10중량%를 디메틸포름아마이드 68중량%에 투입한 후 교반, 용해시켜 투명한 방사도프를 제조한다.

한편, 물 90중량%에 디에틸렌글리콜 10중량%를 첨가, 용해하여 내부옹고액을 제조한다. 상기 방사도프와 내부옹고액을 통상의 2중 관형노즐로 방사하여 외경이 1.3mm이고 내경이 0.7mm인 중공사를 제조한다. 제조한 중공사를 공기증을 통하여 외부옹고액이 있는 응고조에서 응고되어 세정, 권취하여 폴리설휠 중공사를 제조한다. 이때 외부옹고액으로는 물 90중량%에 디메틸포름아마이드 10중량%을 첨가 용해하여 제조한다.

이렇게 제조된 중공사막을 30% 글리세린 수용액에 24시간 동안 방치한 후 건조하여 소형모듈을 제조한다. 제조한 소형모듈의 수투과도, 압밀화 지수 및 분획성능을 측정한 결과는 표 2와 같다.

실시예 2 및 비교실시예 1

방사도프, 내부옹고액 및 외부옹고액 조성을 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정 및 조건으로 폴리설휠 중공사막 및 소형모듈을 제조한다. 제조한 폴리설휠 중공사막 모듈의 물성을 측정한 결과는 표 2와 같다.

[표 1]

제조조건

| 구분 | | 실시예 1 | 실시예 2 | 비교실시예 1 |
|-------|------------|-------|-------|---------|
| 방사도프 | 폴리설휠 수지 | 17 | 17 | 17 |
| | 폴리비닐파를리돈 | 5 | 2 | 10 |
| | 폴리에틸렌글리콜 | 10 | 13 | 10 |
| | 디메틸아세트아마이드 | - | - | 63 |
| | 디메틸포름아마이드 | 68 | 68 | - |
| 내부옹고액 | 물 | 90 | 85 | 100 |
| | 디에틸렌글리콜 | 10 | 15 | - |
| 외부옹고액 | 물 | 90 | 95 | 100 |
| | 디메틸아세트아마이드 | - | - | - |
| | 디메틸포름아마이드 | 10 | 5 | - |

[표 2]

중공사막 물성

| 구분 | 수투과도 | 분획성능(%) | 압밀화 지수 |
|---------|------|---------|--------|
| 실시예 1 | 0.90 | 87 | 0.20 |
| 실시예 2 | 0.85 | 90 | 0.15 |
| 비교실시예 1 | 0.87 | 85 | 0.64 |

이상의 결과에서 본 발명에 의해 제조된 중공사의 경우 단일 지상구조의 중공사막(비교실시예 1)과 비교하여 수투과계수 및 분획성능에서는 동등 이상의 결과를 보였으며, 막의 내압성을 나타내는 압밀화 지수는 월등히 낮은 것으로 나타났다.

발명의 효과

본 발명의 중공사막은 투과성, 분획선택성이 우수함과 동시에 내압성도 우수하여 산업용 분리막 등에 특히 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

스폰지 구조의 활성층인 내부표면층(D), 지상(Finger-like) 구조의 기공층인 외부표면층(A) 및 상기 내부표면층과 외부표면층 사이에 위치하며 내부표면층보다 기공이 큰 중간층(C)으로 구성되어 복합구조를 갖는 내부여과 방식의 폴리설휠계 중공사막.

청구항 2.

1항에 있어서, 중간층(C)과 외부표면층(A) 사이에 경계층(B)이 존재하는 폴리설휘계 중공사막.

청구항 3.

1항에 있어서, 내부표면층(D)의 두께가 50~200 μm , 외부표면층(A)의 두께가 50~150 μm , 중간층(C)의 두께가 10~70 μm 인 폴리설휘계 중공사막.

청구항 4.

1항에 있어서, 분획분자량이 20,000~100,000인 폴리설휘계 중공사막.

청구항 5.

폴리설휘계 수지, 유기용매 및 첨가제로 구성된 방사도프와 내부옹고제를 2중 관형노즐로 공기중으로 방사한 후 외부옹고액으로 응고시켜 폴리설휘계 중공사막을 제조함에 있어서, 폴리설휘계 수지 10~25중량%, 첨가제인 비닐피롤리돈계 폴리머 1~8중량% 및 글리콜류화합물 5~15중량%가 함유된 방사도프를 사용하고, 폴리설휘계 수지를 용해시킬 수는 없으나 유기용매와 혼합되기 쉬운 용액을 내부옹고액으로 사용함을 특징으로 하는 폴리설휘계 중공사막의 제조방법.

청구항 6.

5항에 있어서, 내부옹고액이 글리콜류화합물 또는 글리콜류화합물의 수용액인 것을 특징으로 하는 폴리설휘계 중공사막의 제조방법.

청구항 7.

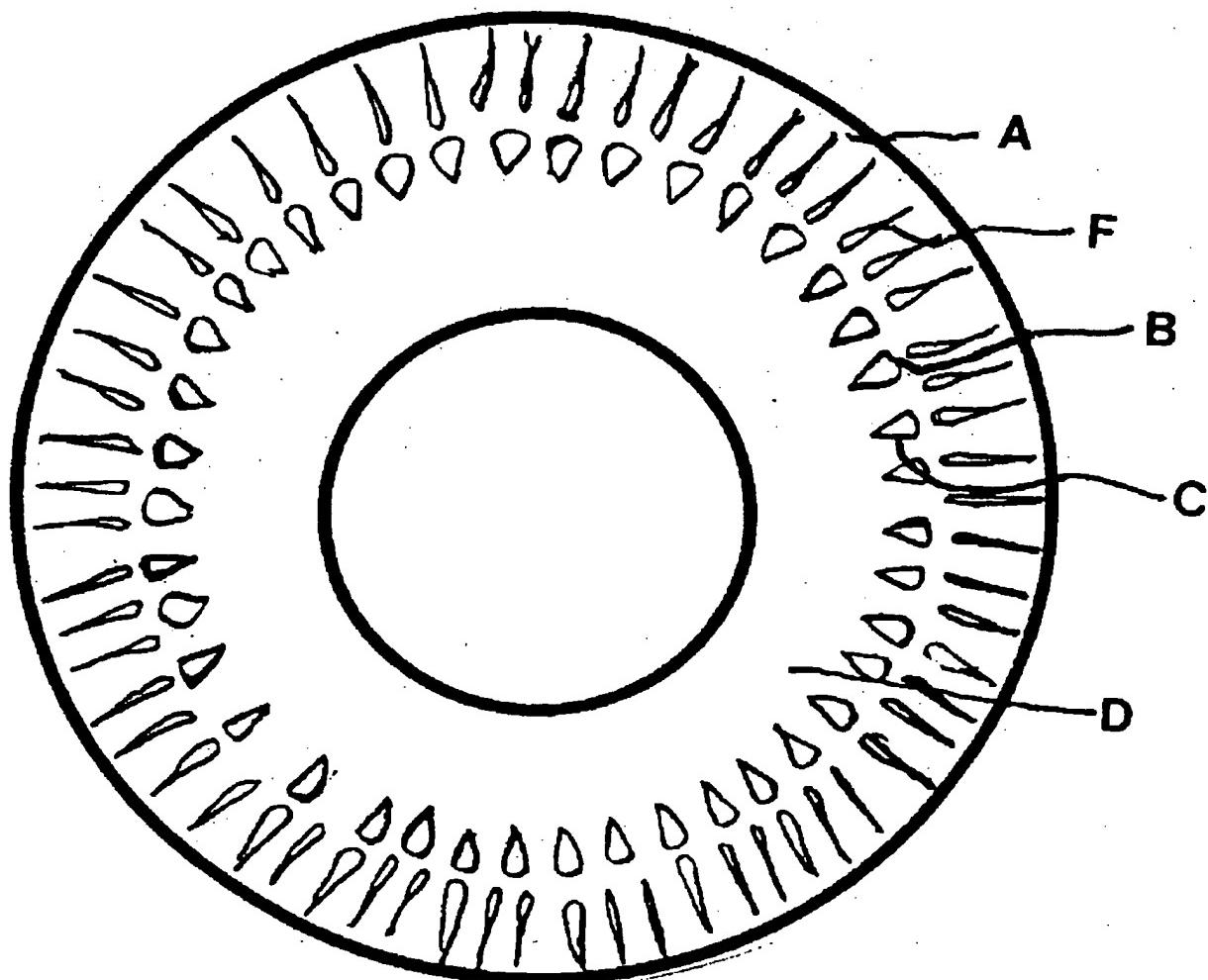
5항 또는 6항에 있어서, 글리콜류화합물이 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리설휘계 중공사막의 제조방법.

청구항 8.

6항에 있어서, 글리콜류화합물의 수용액에 알카리토금속이 5~40중량% 함유된 것을 특징으로 하는 폴리설휘계 중공사막의 제조방법.

도면

도면 1



DERWENT-ACC-NO: 2002-120011

DERWENT-WEEK: 200728

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polysulfone hollow fiber membrane and its manufacture

INVENTOR: KIM, H J; SHIN, Y C

PATENT-ASSIGNEE: KOLON IND INC [KOLON]

PRIORITY-DATA: 1999KR-0064267 (December 29, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|
| KR 602429 B1 | July 20, 2006 | N/A | 000 | B01D 069/00 |
| KR 2001061733 A | July 7, 2001 | N/A | 001 | B01D 069/04 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|------------------------|----------------|-------------------|
| KR 602429B1 | N/A | 1999KR-0064267 | December 29, 1999 |
| KR 602429B1 | Previous Publ. | KR2001061733 | N/A |
| KR2001061733A | N/A | 1999KR-0064267 | December 29, 1999 |

INT-CL (IPC): B01D069/00, B01D069/04

ABSTRACTED-PUB-NO: KR2001061733A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A composite structured polysulfone hollow fiber membrane and a method for its manufacture are provided which has superior permeability, fractional selectivity and internal pressurizing property.

DETAILED DESCRIPTION - The inside filtering type polysulfone hollow fiber membrane has a composite structure comprising a sponge

structured activated layer, an internal surface layer (D), a finger-like structured (F) porous layer, an external surface layer (A), and an intermediate layer (C) which is positioned between the internal surface layer and the external surface layer, and has larger pores than the internal surface layer, wherein a boundary layer (B) exists between the intermediate layer (C) and the external surface layer (A).

In manufacturing a polysulfone hollow fiber membrane comprising the process of spinning a spinning dope and an internal coagulant consisting of polysulfone resin, organic solvent and additives into the air with a dual pipe type nozzle; and solidifying the spun dope and internal coagulant with an external coagulating solution, the method for manufacturing the polysulfone hollow fiber membrane is characterized in that the spinning dope contains 10 to 25 wt.% of polysulfone resin, 1 to 8 wt.% of additive vinyl pyrrolidone based polymer and 5 to 15 wt.% of glycol compounds, wherein a solution that is easily mixed with the organic solvent is used as an internal coagulating solution although it can not dissolve polysulfone resin.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/10

TITLE-TERMS: POLYSULPHONE HOLLOW MEMBRANE MANUFACTURE

DERWENT-CLASS: A97 F01 J01

CPI-CODES: A04-D05A; A05-J06; A08-S; A11-B15C; A12-S05A; A12-S05L; A12-W11A; F01-C08C; F01-D10; F01-E03; F04-E05; J01-C03;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-036608

The Korean Intellectual Property Office (KR) Unexamined Patent Application (A)

(51) Int.Cl.
B01D 69/04

(11) Unexamined Publication 10-2001-0061733

No

(43) Unexamined Publication 2001-07-07

Date

(21) Application No 10-1999-0064267

(22) Application Date 1999-12-29

(74) Agent Hwal-Rae Cho (72) Inventor

Hyeon-Jin Kim
Yong-Cheol Shin

(71) Applicant Kolon Industries, Inc. Gwang-Si Gu

Examination Requested : EopEum

(54) A POLYSULFONE TYPED HOLLOW FIBER MEMBRANE, AND A PROCESS OF PREPARING FOR THE SAME

Abstract

Machine Translation Human Translation

1 The present invention relates to the inner surface layer (D) which is the active layer of the sponge structure, and the polysulfone typed hollow fiber membrane of the inside filtering mode which is composed of the intermediate layer (C) in which the air bubble is bigger than the inner surface layer while being positioned between the outer surface layer (A), which is the porous layer the inner surface layer and outer surface layer and has the composite structure and a method of manufacturing the polysulfone typed hollow fiber membrane[DART] of the ground (Finger-like) structure. As to the present invention, the permeability and selectivity are excellent and it is excellent and the pressure tightness is useful in the industrial separation film etc. at the same time.

► Representative Drawing(s)

Fig. 1

► Keyword(s)

The composite structure, hollow fiber membrane, polysulfone, sponge structure, my subsurface layer, finger-like structure, outer surface layer, intermediate layer, pressure tightness.

Description

► Brief explanation of the drawing

- 2 Fig. 1 is a section enlarged drawing of the present invention hollow fiber membrane.
- 3 ※ The code description about the among drawing main part.
- 4 A: outer surface layer B: boundary layer.
- 5 C: intermediate layer D: inner surface layer.

6 F:finger-like structure(Finger-Like Structure)

- ▶ Details of the Invention
- ▶ Purpose of the Invention

The Technical Field to which the Invention Belongs and the Prior Art in that Filed

- 7 The present invention relates to the polysulfone typed hollow fiber membrane of the inside filtering mode and a method of manufacturing the polysulfone typed hollow fiber membrane[DART]. Generally, as to the hollow fiber membrane, the membrane surface area is big in comparision with the other film of the same volume. Recently the application is therefore actively progressed around the ultrafiltration membrane with advantage of being easy to modularize. And it is put to practical use in the part which is many due to the health care, needing especially, the marked water treatment the food, the industrial and fixed number etc.
- 8 There can be the disadvantage including the heat resistance in case of the hollow fiber, which the cellulose based resin, the polyamide resin, the polyvinyl resin, the polyacryl resin and polyolefin resin etc. are widely used, and but this material is manufactured with this material. The drug resistance and my bio degradable etc as the material comprising a film. The polysulfone resin with a superior heat resistance and drug resistance this disadvantage is complemented are very much used as the material of the hollow fiber membrane.
- 9 Moreover, according to the section structure, the hollow fiber membrane can divide into the sponge structure, and the finger-like structure and composite structure.
- 10 As to the polysulfone typed hollow fiber membrane having the finger-like structure, the method (US Amicon erosion control law) etc. are manufactured with the method (US Amicon erosion control law) etc. uses the water as the inside coagulant like JP49-23183 A in the radiation. As to the hollow fiber membrane, the elaborate active layer is formed in the inner surface. It the warped surface is deficient in a polymer and the finger-like structure in which a collaboration more than the diameter $10\mu\text{m}$ is opened is formed.
- 11 In this way, there can be the disadvantage of being easy that the pressure tightness is weak and the active layer is broken off in the industrial field which need the high pressure and long term operation a collaboration is instead of formed with active layer elaborate as the polymer-lean in the outer surface layer of the hollow fiber membrane. Moreover, as to the hollow fiber membrane of the single finger-like structure, it is easy that because in manufacture coagulating power uses the strong water as the inside coagulant, the hollow fiber inner surface is damaged or the hollow fiber is cut down among the radiation
- 12 The hollow fiber membrane of the sponge structure was developed in order to resolve this problem. But the hollow fiber of the sponge structure the pressure tightness is excellent but the resistance about the penetration is strong. The resistance has the disadvantage that a separability falls down in case of increasing the air bubble in order to secure the transmission performance.
- 13 In the meantime, in JP54-145379 A, the hollow fiber membrane manufacturing method of the composite structure which has the elaborate skin layer on in of the separation film, and the warped surface since adding the aqueous solution transmitted to the spinning solution and has the finger-like structure between this dense layer both surface is proposed.
- 14 There is a problem that as to the hollow fiber membrane of a structure, the permeability is drastically lowered if it has the advantage that the mechanical strength is big but the layer thickness dependent of the permeability is big and the film thickness exceeds $200\mu\text{m}$. And the yarn speed is slow and the productivity is decreased since using the inner coagulant in which the coagulating power is strong in order to make have a compact in moreover, an inside.
- 15 An object of the present invention is to provide the polysulfone typed hollow fiber membrane which a transparency and fraction selectivity are excellent and the pressure tightness is excellent at the same time since solving this kind of conventional problems.

Technical challenges of the Invention

- 16 The present invention is to provide the polysulfone typed hollow fiber membrane and a method of manufacture thereof of the composite structure with a superior pressure tightness a transparency and fraction selectivity are excellent.

▶ Structure & Operation of the Invention

- 17 The present invention relates to the polysulfone typed hollow fiber membrane and the of which manufacturing method having the composite structure. More concretely, the present invention relates to the polysulfone typed hollow fiber membrane of the inside filtering mode which is comprised of the inner surface layer (D), and the outer surface layer (A), which is the porous layer of the ground (Finger-like) structure the inner surface layer and the intermediate layer (C) and has the composite structure. The inner surface layer (D) is the active layer of the sponge structure. As to the outer surface layer (A), which is the porous layer of the ground (Finger-like) structure the inner surface layer and the intermediate layer (C), the air bubble is bigger than the inner surface layer while being positioned between the outer surface layer.
- 18 Moreover, the present invention relates to the manufacturing method of the polysulfone typed hollow fiber membrane coagulating to the external condensation liquid after radiating a dope and the inner coagulant consisting of the polysulfone resin, and the organic solvent and additive among 2 to the tube shape nozzle to an airborne and manufactures the polysulfone typed hollow fiber membrane, and uses the dope in which the vinylpyrrolidone based polymer 1~8 weight% and the glycol class compound 5~15 weight% which is the polysulfone resin 10~25 weight%, and an additive are contained, and is done by a feature to use the easy solution as the inside coagulant to cannot dissolve the polysulfone resin but be mixed with the organic solvent.
- 19 Concretely below the present invention is illustrated.
- 20 The hollow fiber membrane of the present invention is comprised of cross section structure inner surface layer (D), intermediate layer (C), and outer surface layer (A). Moreover, the hollow fiber membrane of the present invention can be comprised of the inner surface layer (D), the intermediate layer (C), and the boundary layer (B) existing between the outer surface layer (A), the intermediate layer and outer surface layer.
- 21 As to the inner surface layer (D), the thickness as the active layer of the sponge structure a desirable what is 50~200 μm . The inner surface layer (D) does the role giving the selectivity and pressure tightness about a fraction to the hollow fiber membrane. A transparency, and the fraction selectivity or the pressure tightness can be degraded in case the thickness (D) of the inner surface layer deviates from a range. The outer surface layer (A) does as the porous layer of the finger-like structure with desirable that the thickness is 50~150 μm .
- 22 The outer surface layer plays the role of improving the water permeation performance of the solvent which is transmitted because of having the finger-like structure. In case the outer surface layer so thick, the permeability is improved but the pressure tightness and fraction selectivity are degraded. The permeability is lowered in case of being so thin.
- 23 More concretely, the intermediate layer (C) is adjacent to the inner surface layer and it is positioned between my subsurface layer and outer surface layer. And the air bubble in which a diameter is large than my subsurface layer is formed. As to the thickness of the intermediate layer, does with desirable what is 10~70 μm .
- 24 In an inside, the hollow fiber membrane of the present invention separates a material according to the inside *** penetrated to an outside. In the hollow fiber membrane of the present invention, it has the structure in which the sponge structure (my subsurface layer) and the finger-like structure (the outer surface layer) having the appropriate thickness are complexed. The pressure tightness and the at the same time excellent fraction selectivity can be revealed with the excellent permeability.
- 25 The method for manufacturing the hollow fiber membrane of the present invention is as follows.:
- 26 Firstly, after the polysulfone based polymer is dissolved in the organic solvent, here the vinylpyrrolidone based polymer and glycol class compound are added as an additive and a dope is manufactured. At this time, 10~15 weight% , and the vinyl pyrrolidone subsection polymer content 1~8 weight% , and the content of the glycol class compound control the polysulfone group polymer content within a dope so that 5~15 weight% be. The structure of the film which it desires in the present invention while the hollow fiber membrane manufacture fairness becomes bad in case of being formed so that a dope deviate from conditions cannot be obtained.
- 27 These mixture etc and/or the M- cresol, chlorobenzene, N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfuroxide, dimethylacetamide, dimethylformamide is used as the dope solvent in manufacture. And the vinyl pyrrolidone subsection polymero uses a polyvinylpyrrolidone etc. Moreover, the ethylene glycol, diethylene glycol, triethyleneglycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol or these mixtures is used as the glycol class compound.

- 28 Next, a dope and inside coagulant are radiated to an airborne by using the tube shape nozzle among the normal 2. It solidifies in the external condensation liquid and the film structure is formed and it reels with the washing in water and the polysulfone hollowed yarn film is manufactured. At this time, the external diameter 1.0~1.4mm, the inside diameter 0.3~0.7mm, and the inner diameter can use the ring shape slit spinneret of 0.2~0.5mm level etc. as the tube shape nozzle among 2.
- 29 The easy glycol class compound or the aqueous solution in which the glycol class compound is contained is used to cannot dissolve the polysulfone resin to the inside coagulant but be mixed with the organic solvent. It is good to use the diethylene glycol to use the ethylene glycol, diethylene glycol, triethyleneglycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol or these mixture etc but be more done by the glycol class compound used in the inside coagulant composition with desirable. While adding the alkaline earth metal in the inside coagulant according to a need, the content is so that 5~40 weight % be.
- 30 The solution in which the organic solvent is 10 weight% or less is used as the external condensation liquid as the mixed solution of a nonsolvent and organic solvent. The water, the glycol class compound etc. are used as a nonsolvent.
- 31 In this way, in the warped surface by the strong coagulant, the manufactured hollow fiber membrane shows the tight finger-like structure. The active layer of the sponge structure of being elaborate is formed in the lower surface the glycol class compound of my conform solid-liquid. And the pore of the relatively big size is formed in the intermediate layer.
- 32 In this way, after processing the manufactured hollow fiber membrane as the glycerin solution of 5~50% with 24 hour, the water transmission degree, and the compaction index and fraction performance were measured to be the following method.
- 33 · The water transmission degree and compaction index.
- 34 The amount spilling the hyperpure water of 1.0kg / cm² pressure the module having the effective length of the hollow fiber membrane with 15~25cm in 25°C to the inside pressurizing type and penetrates the hollow fiber membrane in the predetermined time is measured and the water transmission degree and compaction index are calculated like the lower part type.
- 35 Water transmission degree = .
- 36 Compaction index = 1 - .
- 37 · Fraction performance(fraction selectivity)
- 38 After transmitting to 1.0kg / cm² pressure for a certain time, the module which has the effective length of the hollow fiber membrane this water for preparing with 15~25cm after melting the ovalbumin of the molecular weight 45,000 in the predetermined amount hyperpure water the protein concentration of the transmitting liquid is measured in 25°C at the inside pressurizing type and the fraction performance is calculated with the lower part type.
- 39 The fraction performance (%) = $(1 - \cdot) \times 100$.
- 40 Embodiment 1.
- 41 After injecting the polysulfone resin (P-3500: Amoco product of company) 17 weight%, and the polyvinylpyrrolidone 5 weight% and polyethylene glycol 10 weight% in the dimethylformamide 68 weight%, it dissolves and the transparent dope is manufactured with mixing.
- 42 In the meantime, the diethylene glycol 10 weight% is added in the water 90 weight%. It dissolves and the inside coagulant is manufactured. A dope and inside coagulant are radiated among the normal 2 to the tube shape nozzle and the external diameter is 1.3mm and the hollow fiber in which the inside diameter is 0.7mm is manufactured. The hollow fiber manufactured is solidified in the coagulation bath in which it has the external condensation liquid through an airborne and it reels and the polysulfone hollow fiber is manufactured with washing. At this time, the dimethylformamide 10 weight% is dissolved at the water 90 weight% to the external condensation liquid with addition and it manufactures.
- 43 In this way, after leaving as it is the manufactured hollow fiber membrane for 24 hours in 30% glycerin solution, it is dry and the small module is manufactured. The result measuring the water transmission degree, and the compaction index and fraction performance of the small module manufactured are same as those of the table 2.

44 The embodiment 2 and comparative example 1:

45 As shown in table 1, except changing a dope, and my conform solid-liquid and external condensation liquid composition, the polysulfone hollowed yarn film and small module are manufactured with the process and the same condition as the embodiment 1. The result measuring the property of the polysulfone hollow fiber membrane module manufactured is same as those of the table 2.

Table 1

Fabrication condition

| Division | | Embodiment 1 | Embodiment 2 | Comparative example 1 |
|------------------------------|----------------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Dope | Polysulfone resin | 17 | 17 | 17 |
| | Polyvinylpyrrolidone | 5 | 2 | 10 |
| | Polyethylene glycol | 10 | 13 | 10 |
| | Dimethylacetamide | - | - | 63 |
| Inside coagulant | Dimethylformamide | 68 | 68 | - |
| | Water | 90 | 85 | 100 |
| | Diethylene glycol | 10 | 15 | - |
| External condensation liquid | Water | 90 | 95 | 100 |
| | Dimethylacetamide | - | - | - |
| | Dimethylformamide | 10 | 5 | - |

Table 2

Hollow fiber membrane property

| Division | Water transmission degree | Fraction performance (%) | Compaction index |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------|------------------|
| Embodiment 1 | 0.90 | 87 | 0.20 |
| Embodiment 2 | 0.85 | 90 | 0.15 |
| Comparative example 1 | 0.87 | 85 | 0.64 |

46 In when compared with the hollow fiber membrane (comparative example 1) of the single finger-like structure in case of the hollow fiber manufactured according to the present invention in the result described in the above, the number transmission coefficient and fraction performance, the result of the equal ideal was shown. And with being extraordinarily low the compaction index showing the pressure tightness of a film showed up.

▶ Effects of the Invention

47 As to the hollow fiber membrane of the present invention, a transparency, and the fraction selectivity are excellent and it is excellent and particularly the pressure tightness is useful in the industrial separation film etc. at the same time.

Scope of Claims**Claim[1] :**

48 The polysulfone typed hollow fiber membrane of the inside filtering mode which is comprised of the inner surface layer (D), and the outer surface layer (A), which is the porous layer of the ground (Finger-like) structure the inner surface layer and the intermediate layer (C) and has the composite structure, and the inner surface layer (D) is the active layer of the sponge structure; and as to the outer surface layer (A), which is the porous layer of the ground (Finger-like) structure the inner surface layer and the intermediate layer (C), the air bubble is bigger than the inner surface layer while being positioned between the outer surface layer.

Claim[2] :

49 The polysulfone typed hollow fiber membrane of claim 1, wherein the boundary layer (B) exists between the intermediate layer (C) and outer surface layer (A).

Claim[3] :

- 50 The polysulfone typed hollow fiber membrane of claim 1, wherein 50~150 μ m, and the thickness of the intermediate layer (C) of 50~200 μ m, and the thickness of the outer surface layer (A) of the thickness of my subsurface layer (D) is 10~70 μ m.

Claim[4] :

- 51 The cutoff molecular weight as to claim 1, is 20,000~100,000 persons the polysulfone typed hollow fiber membrane.

Claim[5] :

- 52 A manufacturing method of the polysulfone typed hollow fiber membrane which is done by a feature to use a solution as the inside coagulant comprising the steps of: after radiating a dope and the inner coagulant consisting of the polysulfone resin, and the organic solvent and additive among 2 to the tube shape nozzle to an airborne, coagulating to the external condensation liquid and manufacturing the polysulfone typed hollow fiber membrane; using the dope in which the vinylpyrrolidone based polymer 1~8 weight% and the glycol class compound 5~15 weight% which is the polysulfone resin 10~25 weight%, and an additive are contained; and being easy to cannot dissolve the polysulfone resin but be mixed with the organic solvent.

Claim[6] :

- 53 The manufacturing method of the polysulfone typed hollow fiber membrane of claim 5, wherein my conform solid-liquid is the aqueous solution of the glycol class compound or the glycol class compound.

Claim[7] :

- 54 The manufacturing method of the polysulfone typed hollow fiber membrane of claim 5 or 6, wherein the glycol class compound is the ethylene glycol, the diethylene glycol, a triethyleneglycol, the tetraethylene glycol, the polyethylene glycol, the propylene glycol or these mixtures.

Claim[8] :

- 55 The manufacturing method of the polysulfone typed hollow fiber membrane of claim 6, wherein the alkaline earth metal is contained in the aqueous solution of the glycol class compound with 5~40 weight%.